

酸化・還元反応の指導

——とくにイオン化傾向と単極電位について——

薄 政 夫

この報告は、高校化学の酸化還元反応の指導において取り扱われる実験のうち、イオン化傾向の実験をとりあげ、それを簡易に実施できる方法の検討。また、この数値が標準電極電位 E° の大小の順序になっていることから、半電池反応より定量的にイオン化傾向を求める実験方法および、その結果について論じている。

1 はじめに

化学における基本概念においては、物質の構造と化学反応を2本の柱として、それらを化学結合とエネルギーの立場から考察し得るようにするため、高等学校新指導要領にあっては、従来のような、物質を中心とした内容の展開と異なり、粒子概念と物質の構造、化学量、化学結合、物質の状態、化学反応物質各論の6項目に大分類している。これからも理解できるように、高教化学教育の内容は、物理化学、すなわち、化学理論が主体となって導かれることが推察できる。

筆者はさきに、県立教育センターで行なわれた実践研究で、高校化学における酸化還元反応の指導の展開について共同研究¹⁾で発表した¹⁾が、それは、一般の電子授受反応からの導入であったが、本報告では金属イオン化傾向からの導入を考え、そのときのイオン化傾向と電池との間における関係、そして、標準電極電位 E° と、イオン化列についての実験の高校化学での取り扱いについて報告する。

2 酸化・還元反応

酸化、還元反応は電子の授受によって行なわれる反応であり陽子の授受反応である酸、塩基反応とともに、反応型の基本概念の1つである。これらに共通した概念は、“競争 Competition” の概念である。すなわち、物質間の電子を求める競争、物質間の陽子を求める競争によって、それぞれの反応が、自発的に起きるかどうか、またどちらの方向に起こり得るかどうかが大変重要になってくる。

(1) 金属のイオン化傾向

金属の電子を放出して、陽イオンとなって溶液中に溶けだそうとする性質をイオン化傾向という。その大小の順に並べたものは、金属のイオン化列、または、電気化学列といわれ、それは、いくつかの高校化学の教科書では、つぎのように標準電極電位の順になっている。

Na Mg Al Zn Cr Fe Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au

そして、イオン化傾向の大きい金属を、イオン化傾向の小さい金属イオンの溶液につけると、後者が析出して、前者のイオン化傾向の大きい金属が溶けると述べてある。

実験

酸化・還元反応の体系の中で、金属のイオン化傾向の実験をとりあげる場合に従来は、金属塩の溶液に、それよりもイオン化傾向の大きい金属を入れたときに起こる変化を観察させる方法が広く行われてきた。いわゆる金属樹の実験である。あるいは、ろ紙に電解質を浸みこませ、その上に数種類の金属を並べて金属樹を析出させたり、2種の金属の電位差を測定してイオン化列に関する原理を理解させるのに使っていた。

本実験では水銀と標準電極としてイオン化列を求めた。

a) 実験 金属の電気化学列

○装置の製作

細口の試薬びんの底を切り取り、(図1)のように、直径1mm前後の銅線を突き差し込み、先端を2mm程度突き出したゴムせんをする。ガラスびんのゴムせんの方に、水銀を銅線がかくれるまで入れる。その上にじゅうぶん水銀がかくれるまで塩化第一水銀を入れる。さらにこの上に塩化カリウム溶液をいっぱい注ぎ入れる。

(注) 塩化第一水銀は、あらかじめ必要量を数回水であらい不純物として含まれることが想像される塩化第二水銀を除き去しておく。

○実験方法

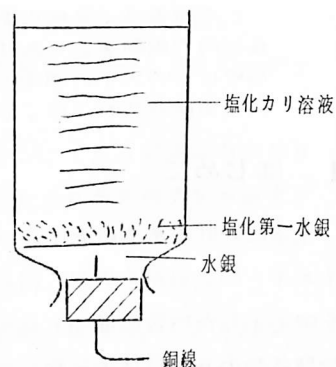
0～3ボルトの電圧の電圧計の(+)端子および、(-)端子にそれぞれワニ口クリップのついた導線を接続して、(-)側を上記装置の銅線に連結し、(+)側は電気化学列を調べようとする金属板に連結する。

(+)水銀 | 塩化カリウム溶液 | 金属(-)

b) 結果

電解液	金属	真空管電圧計使用								
	Ag	Cu	Pb	Sn	Ni	Fe	Zn	Al	Mg	
2-N KC1	0.17	0.25	0.72	0.45	0.35	0.46	1.07	1.16	1.69	
1-N KC1	0.16	0.15	0.66	0.44	0.35	0.46	1.05	1.16	1.60	
0.5-N KC1	0.12	0.15	0.60	0.43	0.32	0.48	0.99	1.10	1.60	
0.1-N KC1	1.11	0.23	0.65	0.49	0.27	0.49	0.97	0.89	1.60	

この結果から判定して鉛、ニッケルの順位が異なり他は教科書のイオン化傾向列と一致する。ここで問題になることは、高等学校の化学では、イオン化傾向を求める実験がこのような同一の電解質に金属を入れて測定する形態をとっているのが多いため、Ni Pbなどにおいてイオン化列の順序どおりにならなくなり、その結果、生徒実験においては、Ag Cu Zn Alなどの簡単な金属を使用しての実験が多くなる傾向にあった。このことについてはNi Pbなどが表面に不動態が生じているものと考えら



(図1)

れる。

(2) 単極電位の測定

半電池反応の順にならべた表を作ると反応を定性的に予想することができる。これがイオン化列であり、また、電子の失いやすさを定量的にはかったものが単極電位である。

本年度の高校化学実験講習会で、酸化・還元反応をとりあげ、従来のような方法でイオン化列を調べた結果も、さきに述べたようにNi Pbのところで順序がくるってくる。これは、金属のイオン化列を求める実験は、同一の電解質溶液中（たとえば、 KNO_3 NH_4NO_3 NaCl H_2SO_4 等）に2種の金属を浸し測定した結果である。

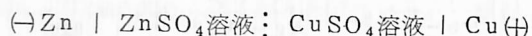
イオン化列は、標準単極電位の順序になっているとして、これを求めるにはあくまでも、半電池反応によって電位差を測定し、イオン化傾向を半定量的にあつかい、今までのようなイオン化傾向の学習を暗記的な学習としないようつとめるべきである。

a) 原理

2種の金属、Mおよび、M'の塩をそれぞれMA、およびM'Aで表わすとき、これらをつぎのように組み合わせると電池をつくと電流をとり出すことができる。



たとえばダニエル電池のつぎに示すような組み合わせである。



この電池では、 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ の化学反応のエネルギーが電気エネルギーとなり、電池の中では、亜鉛から銅板に向い、電池の外部導線には銅板から亜鉛板に向かって電流が得られる。この場合の電極の電位差を真空管電圧計を用いて計る。

b) 実験 電極電位差の測定

○ 実験装置

この実験では1つ1つの電池を別個に組み立てる代わりに、1枚のろ紙の周辺に必要数だけの切り込みをつけ（図2）のようにそれぞれの切片に各金属塩の水溶液を滴下し、金属片をあてがって単極とする。ろ紙の中心部に硝酸ナトリウム溶液を滴下して塩橋とし、これらを適宜に組み合わせることによって、1枚のろ紙上にいくつかの電池を同時に組み立てることができる。

○ 実験方法

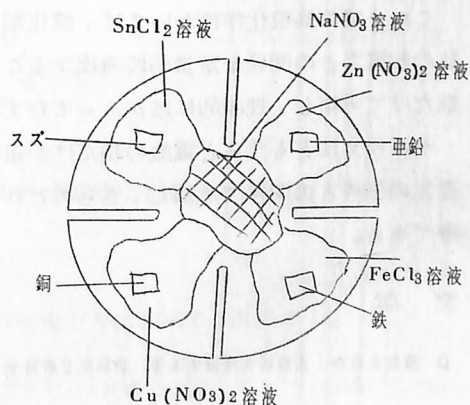
次の金属塩を調製する。

0.5M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0.5M SnCl_2 0.5M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

0.5M FeCl_3 0.5M AgNO_3 0.5M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

0.5M NaNO_3

（図2）のように切り込みを入れたろ紙を、ガラス板または、シャーレの上におき、各切片に各溶液を数滴た



（図2）

らして、それぞれの金属片のをせる。

中心部に硝酸ナトリウムの1M溶液を滴下して各切片の金属溶液でしめった部分とたがいにつながるようにしたのち、各電極間(金属間)の電位差を真空管電圧計で測定する。

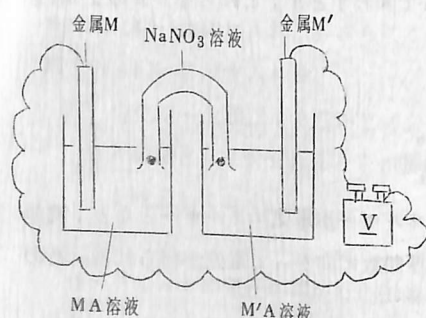
。結果

組み合わせ	Zn-Sn	Zn-Cu	Zn-Fe	Zn-Pb	Sn-Cu	Fe-Cu	Pb-Cu	Sn-Fe
測定値	0.55	1.1	0.63	0.60	0.55	0.36	0.42	0.21

この電位差よりイオン化列を考えてみるとFeが少し大きめに出て順序がくるったが、あとは教科書どおりとなった。

(図3)のように塩橋を使った実験装置で測定した結果は次のとおりである。

。結果



(図3)

陰 極	陽 極	電 位 差	理 論 値
Zn - Zn ²⁺	Cu - Cu ²⁺	1.05	1.10
Cu - Cu ²⁺	Ag - Ag ⁺	0.43	0.46
Pb - Pb ²⁺	Cu - Cu ²⁺	0.49	0.47
Zn - Zn ²⁺	Pb - Pb ²⁺	0.60	0.63
Zn - Zn ²⁺	Ag - Ag ⁺	1.52	1.56
Pb - Pb ²⁺	Ag - Ag ⁺	0.89	0.93
Ni - Ni ²⁺	Cu - Cu ²⁺	0.24	0.46
Ni - Ni ²⁺	Ag - Ag ⁺	0.66	0.92

Niにおいては、理論値と実験値がかなり異なっている。これはNiの表面が不動体となっているものと考えられる。このことはAlについても観察される。

3 あとがき

これまでの高校化学においては、酸化剤、還元剤の強さを定性的に取り扱うだけで、酸化、還元と電池の起電力との関係を定量的に考察することは行なわれていない。電池の問題をイオン化傾向との関連性だけで考察し、理論的にはかえってむずかしいボルタの電池を実験として取りあげている。

それゆえにともすると電池の項だけが遊離してしまう恐れがある。その意味で電池の起電力を酸化・還元の強さとの関連で考察し、さらにこれを定量的にE°の問題にまで発展させていくことはきわめて重要である。

文 献

- D 薄政夫ほか：実践研究集録第8集 新潟県立教育センター(1971) PP 97-116